

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-334881
(P2000-334881A)

(43) 公開日 平成12年12月5日 (2000.12.5)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
B 3 2 B	9/00	B 3 2 B 9/00	Z 4 F 0 7 1
C 0 1 B	33/113	C 0 1 B 33/113	Z 4 F 1 0 0
C 0 3 C	17/28	C 0 3 C 17/28	A 4 G 0 5 9
C 0 8 G	77/04	C 0 8 G 77/04	4 G 0 7 2
C 0 8 K	3/22	C 0 8 K 3/22	4 H 0 4 9

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-150069

(22) 出願日 平成11年5月28日 (1999.5.28)

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 北 弘志

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

(72) 発明者 滝山 信行

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 かご状シルセスキオキサン含有皮膜

(57) 【要約】

【課題】 微細な空隙を広い面積で均一に有する皮膜を安価に製造する技術を見いだすこと及びこれにより光学特性改良フィルムを得ること。

【解決手段】 透明基材上に、少なくとも1種のかご状シルセスキオキサンを含有する膜を有することを特徴とする光学特性改良フィルム。

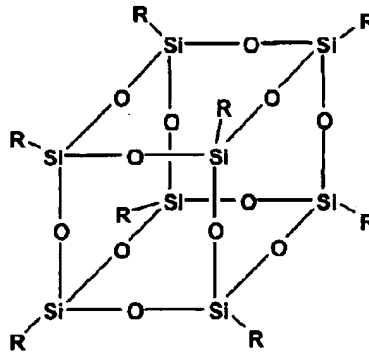
【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明基材上に、少なくとも1種のかご状シルセスキオキサンを含有する膜を有することを特徴とするフィルム。

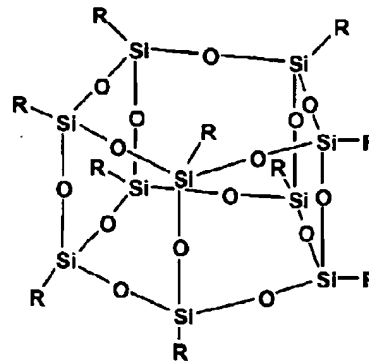
*【請求項2】 かご状のシルセスキオキサンが下記一般式(1)～(7)で表される化合物であることを特徴とする請求項1に記載のフィルム。

* 【化1】

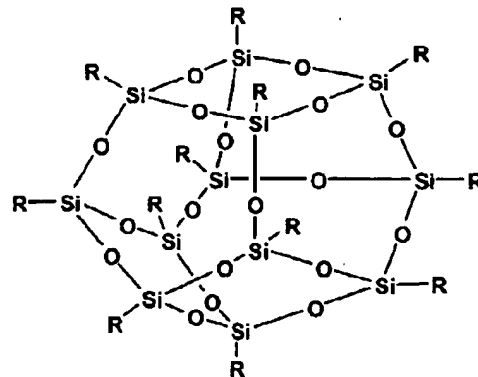
一般式(1)



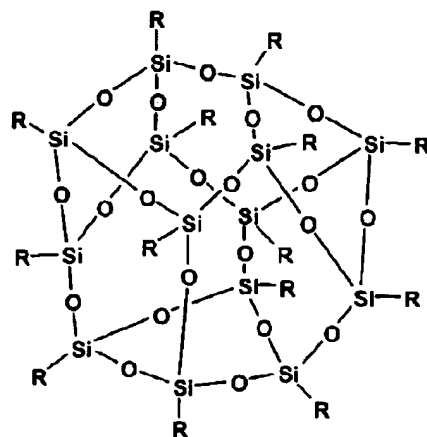
一般式(2)



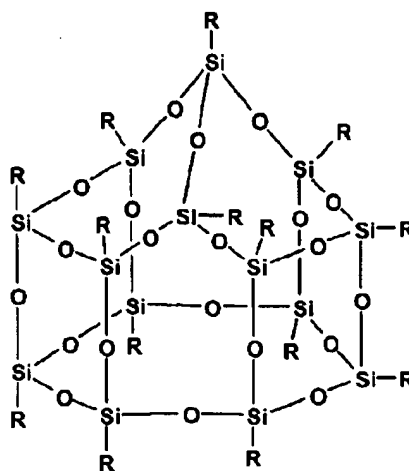
一般式(3)



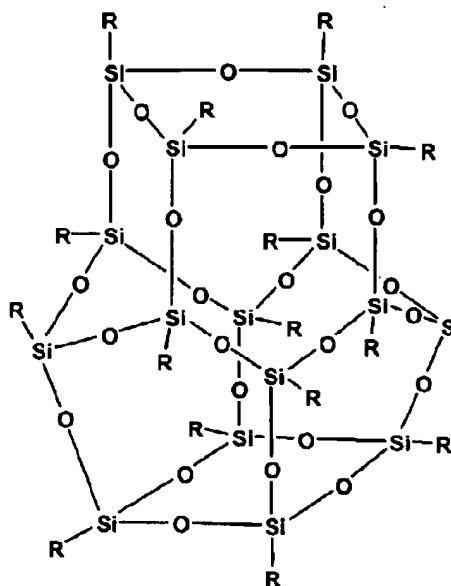
【化2】

3
一般式(4)

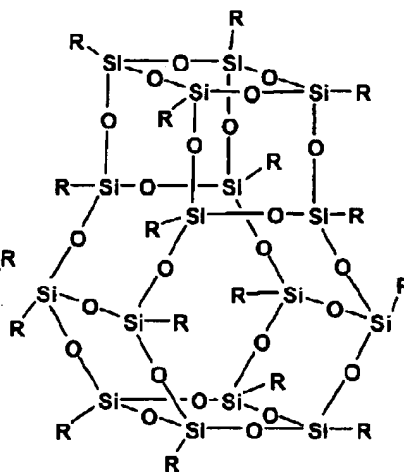
一般式(5)



一般式(6)



一般式(7)



(式中、Rは水素原子、アルキル基、アルケニル基又はアリール基を表し、複数のRは同じであってもよい。)

【請求項3】 少なくとも1種の金属アルコキシドまたは金属塩に、少なくとも1種のかご状シルセスキオキサンを含有させた金属酸化物ゾルまたは金属酸化物ゲルであることを特徴とする組成物。

【請求項4】 基材上に、少なくとも1種の金属アルコキシドまたは金属塩に、少なくとも1種のかご状シルセスキオキサンを含有させた金属酸化物ゾルまたは金属酸化物ゲル組成物を塗布することにより形成されたことを特徴とするかご状シルセスキオキサン含有皮膜。

【請求項5】 基材上に、少なくとも1種の金属アルコキシドまたは金属塩に、少なくとも1種のかご状シルセ

* スキオキサンを含有させた金属酸化物ゾルまたは金属酸化物ゲル組成物を塗布することを特徴とするかご状シルセスキオキサン含有皮膜の製造方法。

【請求項6】 少なくとも1種の有機ポリマーに、少なくとも1種のかご状シルセスキオキサンを含有させたことを特徴とする樹脂組成物。

【請求項7】 基材上に、少なくとも1種の有機ポリマーに、少なくとも1種のかご状シルセスキオキサンを含有させた樹脂組成物を塗布することにより形成されたことを特徴とするかご状シルセスキオキサン含有皮膜。

【請求項8】 基材上に、少なくとも1種の有機ポリマーに、少なくとも1種のかご状シルセスキオキサンを含有させた樹脂組成物を塗布することを特徴とするかご状

シルセスキオキサン含有皮膜の製造方法。

【請求項9】 かご状シルセスキオキサンを含有する膜が、少なくとも1種の金属アルコキシドまたは金属塩に、少なくとも1種のかご状シルセスキオキサンを含有させた金属酸化物ゾルまたは金属酸化物ゲル組成物を、透明基材上に塗設し形成されたものであることを特徴とする請求項1または2に記載のフィルム。

【請求項10】 かご状シルセスキオキサンを含有する膜が、少なくとも1種の有機ポリマーに、少なくとも1種のかご状シルセスキオキサンを含有させた樹脂組成物を、透明基材上に塗設し形成されたものであることを特徴とする請求項1または2に記載のフィルム。

【請求項11】 かご状シルセスキオキサンを含有する膜が、少なくとも1種の金属アルコキシドまたは金属塩及び少なくとも1種の有機ポリマーに、少なくとも1種のかご状シルセスキオキサンを含有させたポリマーコンポジット金属酸化物ゾルまたはポリマーコンポジット金属酸化物ゲル組成物を、透明基材上に塗設し形成されたものであることを特徴とする請求項1、2、9又は10に記載のフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、かご状シルセスキオキサンを含有することを特徴とする微細空隙を有する金属酸化物ゾル組成物、金属酸化物ゲル組成物、樹脂組成物および該組成物によって形成されるかご状シルセスキオキサン含有皮膜およびその製造方法、さらには該皮膜を有する光学特性改良フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】光機能性材料や電子機能性材料、化学生体機能材料などの機能性薄膜の研究・開発が近年盛んに行われている。機能性薄膜の中でも、特に金属酸化物含有皮膜や有機系樹脂皮膜を用いた機能性材料の研究・開発が盛んであり、具体的には太陽電池、透明電極、光メモリ、バッテリー電解質、触媒等の研究・開発が報告されている。なお、ここで言う「金属」には、通常周期律表においては「非金属」と定義されているシリコンやホウ素も含まれる。

【0003】また、近年液晶ディスプレイやプラズマディスプレイパネルに代表される電子ディスプレイが数多く開発され、実用に供している。これらのディスプレイの発展に伴い、美しさ、見やすさ、人体影響の削減、誤動作防止等を目的とした光学特性改良フィルムが広く研究され実際に使用されている。そのようなフィルムの代表例としてはアンチグレアフィルム、反射防止フィルム（アンチリフレクションフィルム）、視野角拡大フィルム、ライトコントロールフィルム、電磁波シールドフィルム、赤外線（熱線）カットフィルム等が挙げられるが、これらの光学特性改良フィルムにも金属酸化物含有皮膜や有機系樹脂皮膜を用いることができる。

【0004】例えば、反射防止フィルムの場合には、通常 SiO_2 や TiO_2 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 等の屈折率の異なる金属酸化物の皮膜や有機高分子皮膜等を3～4層積層して作られている。

【0005】光学的シミュレーションによれば、反射防止フィルムを作製する際に単層で屈折率が1.25以下の皮膜を作ることができれば上記のような多層構成にする必要はなく、製造コスト上も有利になるはずであるが、そのような超低屈折率でかつ膜物性に優れる皮膜を得る技術は現状では開発されておらず、その開発が望まれている。

【0006】また、光学フィルム以外でも、例えばICやLSIに代表される半導体において、より誘電率の低い材料（Low K マテリアル）が必要とされ、その材料として SiO_2 等の金属酸化物が用いられているが、基本的には屈折率が低い材料ほど誘電率も低くなる傾向があることが知られており、この観点からも同様の材料（低誘電率、すなわち低屈折率材料）が必要とされている。

20 【0007】一方、金属酸化物薄膜を得る方法としては、均質、透明性、材料の選択が広い等の理由により、金属アルコキシドおよびその加水分解物を用いるゾルゲル法が広く用いられている。

【0008】また、最近では、機能をさらに付与することや物性を改良するために有機化合物を併用することで、無機ポリマーと有機ポリマーが均質化した有機・無機ハイブリット膜の研究も行われている。

【0009】

30 【発明が解決しようとする課題】光学特性改良に関しては、特に反射防止フィルムを構成する膜強度及び耐久性の良好な超低屈折率皮膜を製造する技術が望まれているが、基本的には皮膜中に空気やガス状分子をナノメートルオーダーの大きさで封入する技術が必要であり、なおかつそのような微細な空隙を広い面積で均一にかつ安価に製造する技術は全く見つかっていない。本発明は、上記のような問題点を解決するものであり、具体的には新規なかご状シルセスキオキサン含有皮膜およびその製造方法を提供するものである。

【0010】

40 【課題を解決するための手段】本発明者らは、分子自体にオングストロームオーダーの空隙を有するかご状シルセスキオキサンを有機ポリマーまたは無機ポリマー（金属酸化物ゲル）に混合（コンポジット）した複合組成物を基材上に塗設することにより、簡便に微少空隙を含有する皮膜が得られることを見だし、本発明に至ったものである。

【0011】本発明は下記の構成により達成された。

50 【0012】1. 透明基材上に、少なくとも1種のかご状シルセスキオキサンを含有する膜を有することを特徴とするフィルム。

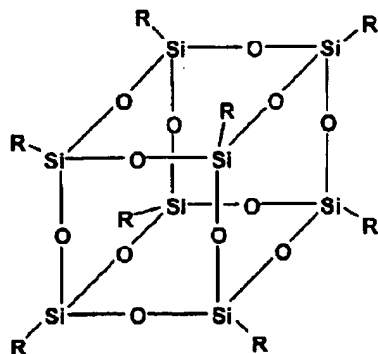
【0013】2. かご状のシルセスキオキサンが下記一般式(1)～(7)で表される化合物であることを特徴とする前記1に記載のフィルム。

*【0014】

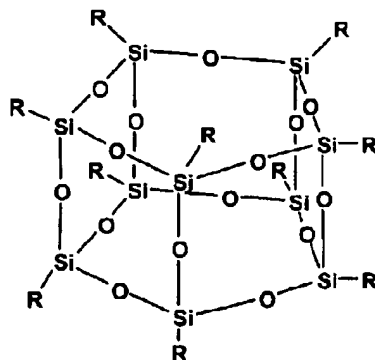
【化3】

*

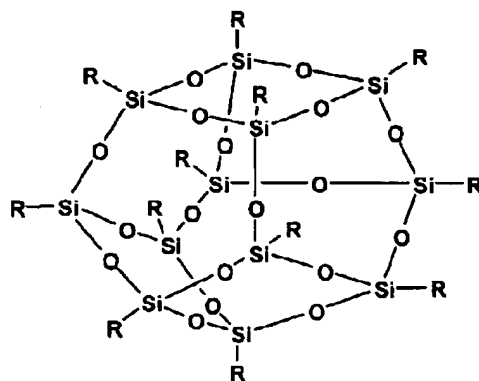
一般式(1)



一般式(2)

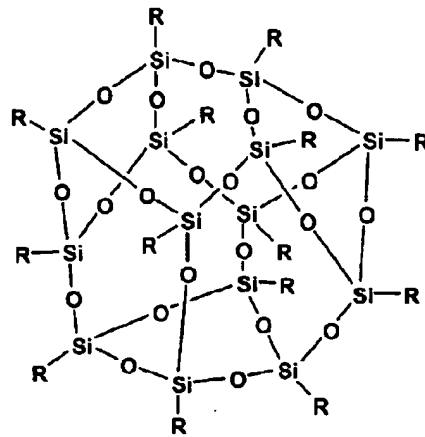


一般式(3)

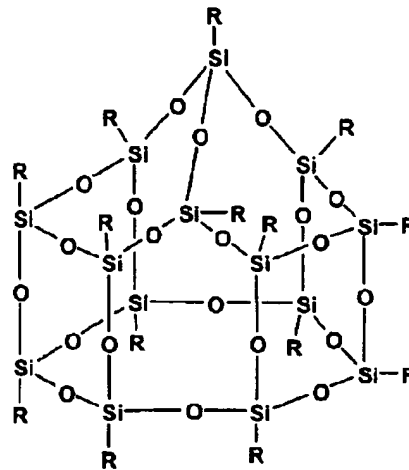


【0015】

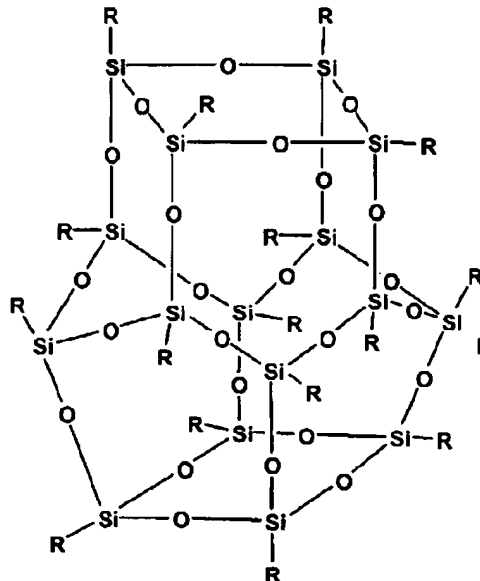
※ ※【化4】

9
一般式(4)

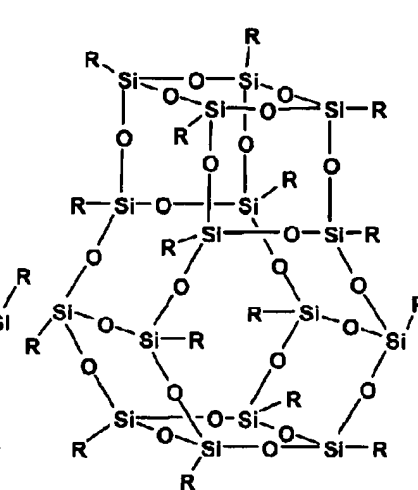
一般式(5)



一般式(6)



一般式(7)



【0016】(式中、Rは水素原子、アルキル基、アルケニル基又はアリール基を表し、複数のRは同じであってもよい。)

3. 少なくとも1種の金属アルコキシドまたは金属塩に、少なくとも1種のかご状シルセスキオキサンを含有させた金属酸化物ゾルまたは金属酸化物ゲルであることを特徴とする組成物。

【0017】4. 基材上に、少なくとも1種の金属アルコキシドまたは金属塩に、少なくとも1種のかご状シルセスキオキサンを含有させた金属酸化物ゾルまたは金属酸化物ゲル組成物を塗布することにより形成されたことを特徴とするかご状シルセスキオキサン含有皮膜。

【0018】5. 基材上に、少なくとも1種の金属アル*50

*コキシドまたは金属塩に、少なくとも1種のかご状シルセスキオキサンを含有させた金属酸化物ゾルまたは金属酸化物ゲル組成物を塗布することを特徴とするかご状シルセスキオキサン含有皮膜の製造方法。

【0019】6. 少なくとも1種の有機ポリマーに、少なくとも1種のかご状シルセスキオキサンを含有させたことを特徴とする樹脂組成物。

【0020】7. 基材上に、少なくとも1種の有機ポリマーに、少なくとも1種のかご状シルセスキオキサンを含有させた樹脂組成物を塗布することにより形成されたことを特徴とするかご状シルセスキオキサン含有皮膜。

【0021】8. 基材上に、少なくとも1種の有機ポリマーに、少なくとも1種のかご状シルセスキオキサンを

含有させた樹脂組成物を塗布することを特徴とするかご状シルセスキオキサン含有皮膜の製造方法。

【0022】9. かご状シルセスキオキサンを含有する膜が、少なくとも1種の金属アルコキシドまたは金属塩に、少なくとも1種のかご状シルセスキオキサンを含有させた金属酸化物ゾルまたは金属酸化物ゲル組成物を、透明基材上に塗設し形成されたものであることを特徴とする前記1または2に記載のフィルム。

【0023】10. かご状シルセスキオキサンを含有する膜が、少なくとも1種の有機ポリマーに、少なくとも1種のかご状シルセスキオキサンを含有させた樹脂組成物を、透明基材上に塗設し形成されたものであることを特徴とする前記1または2に記載のフィルム。

【0024】11. かご状シルセスキオキサンを含有する膜が、少なくとも1種の金属アルコキシドまたは金属塩及び少なくとも1種の有機ポリマーに、少なくとも1種のかご状シルセスキオキサンを含有させたポリマーコンポジット金属酸化物ゾルまたはポリマーコンポジット金属酸化物ゲル組成物を、透明基材上に塗設し形成されたものであることを特徴とする前記1、2、9又は10に記載のフィルム。

【0025】以下に本発明を詳述する。

【0026】従って、本発明のかご状シルセスキオキサンを用いる事により、金属アルコキシドや金属塩から得られる、ゾル、或いはゲル化合物から得られる金属酸化物の皮膜或いは、これと有機化合物からなる、所謂無機有機コンポジット膜、或いは有機のポリマー膜からも容易にオングストロームオーダーの空隙を有する膜が得られる。本発明のかご状シルセスキオキサンを含有する皮膜では、かご状シルセスキオキサンが有する分子レベルの空孔により、かご状シルセスキオキサンを含有させることにより皮膜内に簡便に微小空隙を作製することができる。つまり、本発明では、かご状シルセスキオキサンを何らかのバインダーに含有させ基材上に塗設することにより、低屈折率、低誘電率の皮膜が作製でき、反射防止フィルムのような光学特性改良フィルムが作製できることがわかった。

【0027】本発明で用いられるかご状シルセスキオキサンについて説明する。

【0028】シルセスキオキサン (Sil sesquioxane) はTレジンとも呼ばれるもので、通常のシリカが $[\text{SiO}_2]$ の一般式で表されるのに対し、シルセスキオキサン (ポリシルセスキオキサンとも言う) は $[\text{RSiO}_{1.5}]$ で表される化合物であり、通常はテトラエトキシシランに代表されるテトラアルコキシシラン $(\text{Si}(\text{OR}')_4)$ の1つのアルコキシ基をアルキル基またはアリール基に置き換えた $(\text{RSi}(\text{OR}')_3)$ 化合物の加水分解-重縮合で合成されるポリシロキサンであり、分子配列の形状として、代表的には無定形、ラダー状、かご状 (完全縮合ケージ状) があ

る。

【0029】本発明で用いられるかご状シルセスキオキサンとしては、具体的には $[\text{RSiO}_{1.5}]_8$ の化学式で表されるタイプ (一般式 (1))、 $[\text{RSiO}_{1.5}]_{10}$ の化学式で表されるタイプ (一般式 (2))、 $[\text{RSiO}_{1.5}]_{12}$ の化学式で表されるタイプ (一般式 (3))、 $[\text{RSiO}_{1.5}]_{14}$ の化学式で表されるタイプ (一般式 (4)、一般式 (5)) および $[\text{RSiO}_{1.5}]_{16}$ の化学式で表されるタイプ (一般式 (6)、一般式 (7)) が知られている。

【0030】この中で本発明での使用にあたり最も好ましいものは一般式 (1) で表される立方体構造のもの (T8-シルセスキオキサンとも呼ばれる) のものである。

【0031】より具体的には、「高分子学会誌 第47巻12月号 (1998年) 第899ページ」やチッソ株式会社/アズマックス株式会社発行のカタログ「特殊シリコン試薬第7版 (平成10年11月3日発行)」の第351ページに詳しい説明が記載されている。

【0032】本発明の一般式 (1) ~ (7) で表される化合物において、Rで表されるアルキル基としては、直鎖状のものでも分岐状のものでもよく、更に置換基によって置換されていてもよい。具体的には、メチル基、エチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、イソプロピル基、2-エチルヘキシル基、tert-ブチル基、2-クロロエチル基、メタクリロキシプロピル基、アリル基、3-アミノプロピル基、3-メルカプトプロピル基、3-グリシドキシプロピル基等があげられる。

【0033】本発明の一般式 (1) ~ (7) で表される化合物において、Rで表されるアルケニル基としては、直鎖状のものでも分岐状のものでもよく、更に置換基によって置換されていてもよい。具体的には、ビニル基、1-シクロヘキセニル基、2, 2-ジメチルビニル基等が挙げられる。

【0034】本発明の一般式 (1) ~ (7) で表される化合物において、Rで表されるアリール基としては、6 π 系でも10 π 系でもよく、更に置換基によって置換されていてもよい。具体的には、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、フェナントリル基等が挙げられる。

【0035】本発明の一般式 (1) ~ (7) で表される化合物において、Rで表される置換基又は水素原子の中で好ましいものは、水素原子、メチル基、エチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、イソプロピル基、2-エチルヘキシル基、2-クロロエチル基、メタクリロキシプロピル基、アリル基、3-アミノプロピル基、3-メルカプトプロピル基、3-グリシドプロピル基、ビニル基、フェニル基である。

【0036】R' についてはRの好ましい置換基としてあげたアルキル基と同じものを表す。

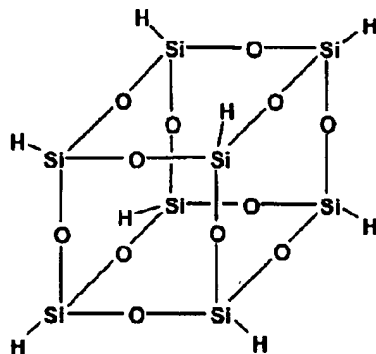
【0037】かご状シルセスキオキサンは、対応する
(RSi(OR')₃)化合物の加水分解-重縮合で合
成されるが、その具体例を以下に示す。

*【0038】

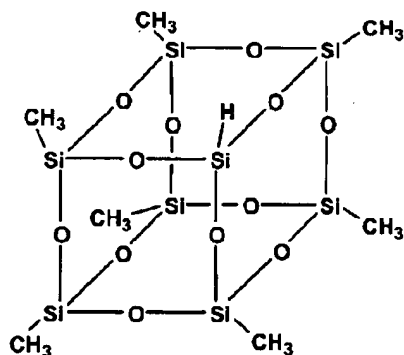
【化5】

*

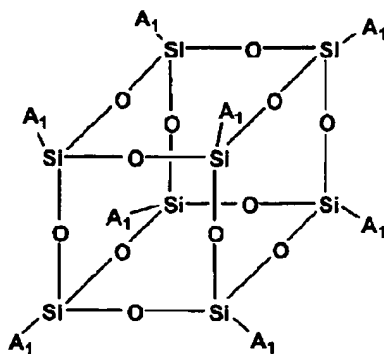
S-1



S-2



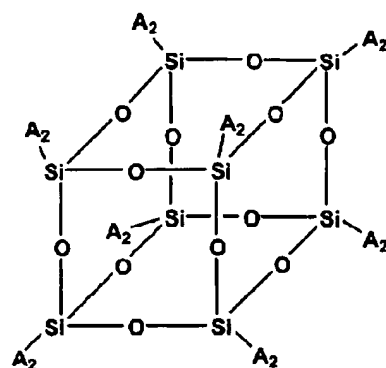
S-3

A: —CH₂CH₂CH₂NH₂

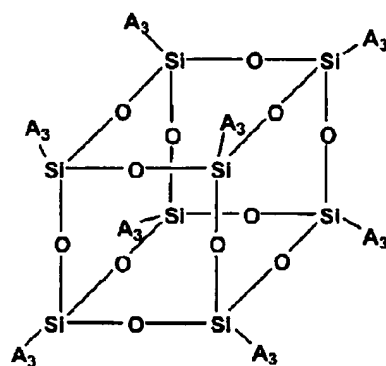
【0039】

※ ※【化6】

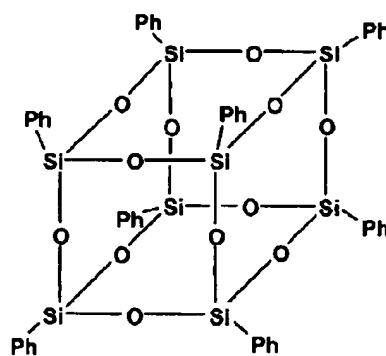
¹⁵
S-4



S-5



S-6

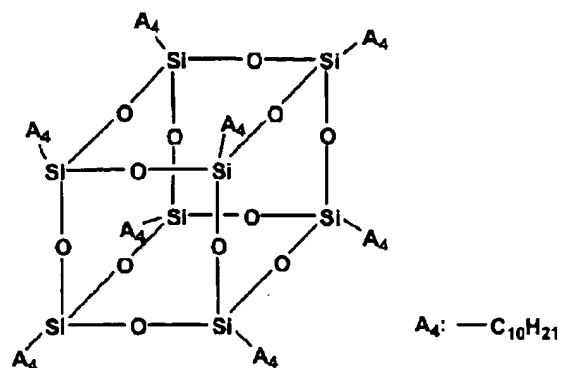


【0040】

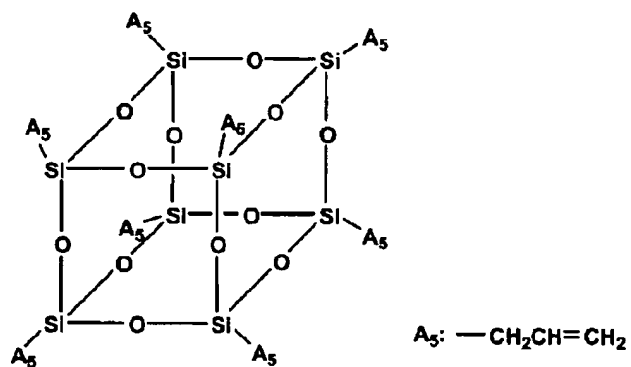
* * 【化7】

S-7 17

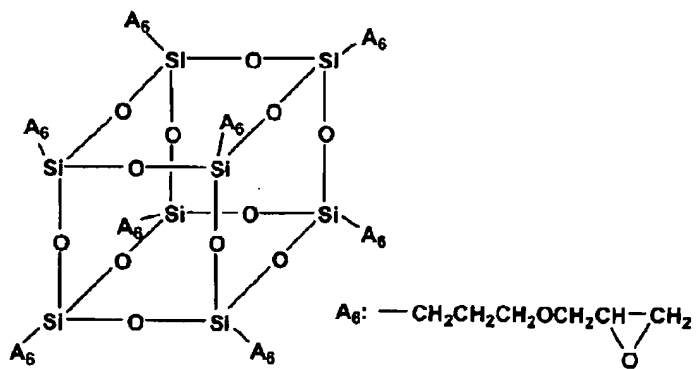
18



S-8

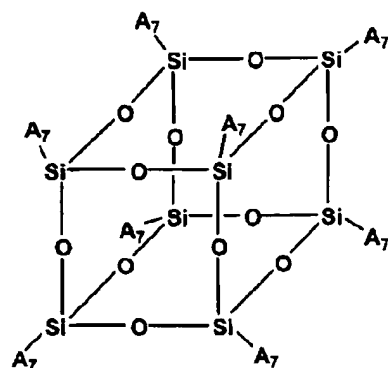


S-9

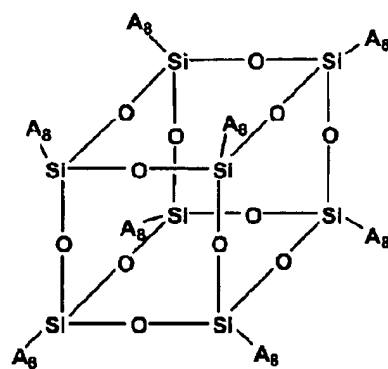


【0041】

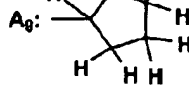
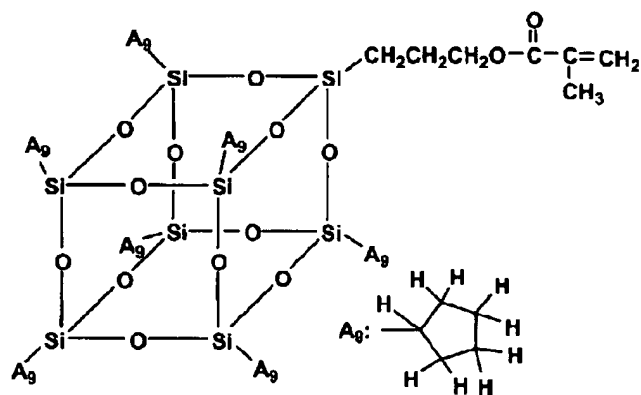
* * 【化8】

S-10¹⁹A₇: —CH₂CH₂CH₂SH

S-11

A₈: —CH₂O—C(=O)—C(CH₃)=CH₂

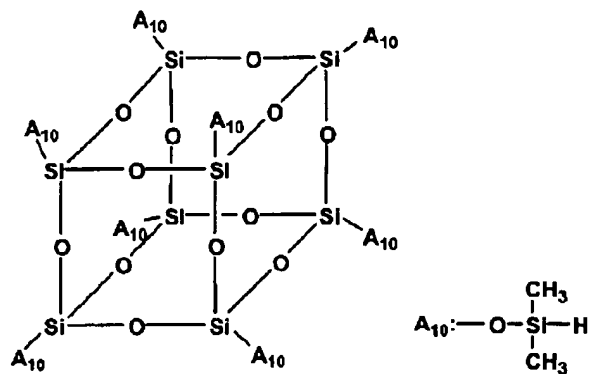
S-12



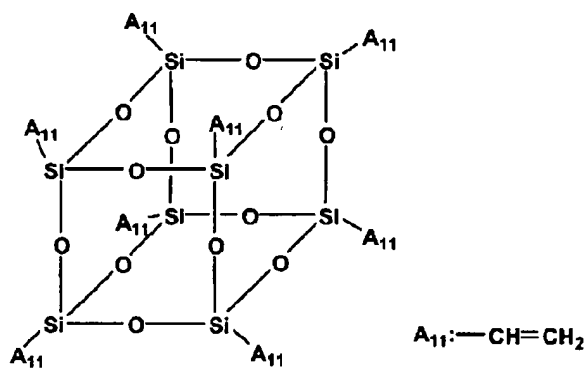
【0042】

* * 【化9】

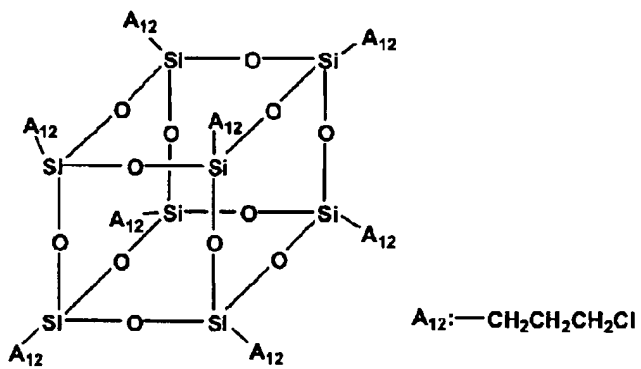
²¹
S-13



S-14



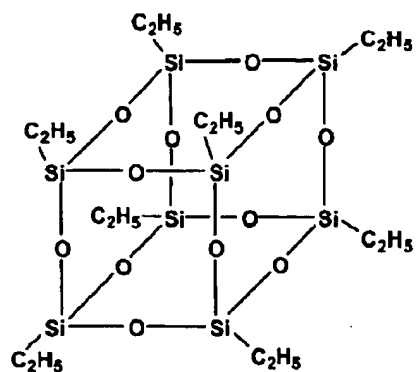
S-15



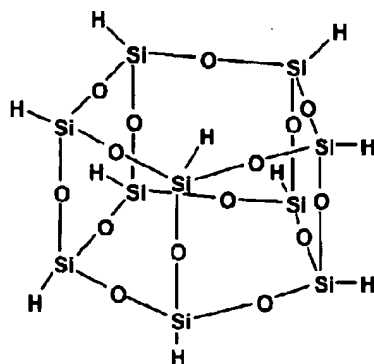
【0043】

* * 【化10】

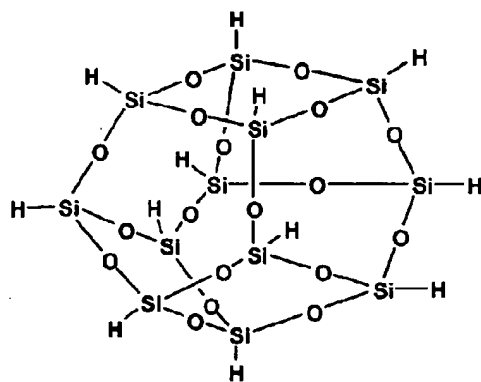
S-16



S-17

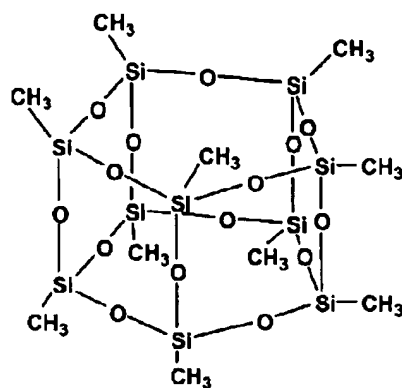


S-18

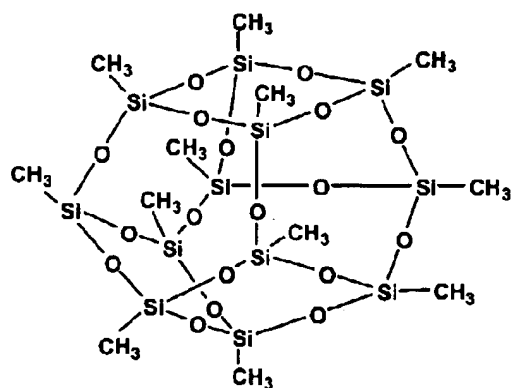


【0044】

* * 【化11】



S-20



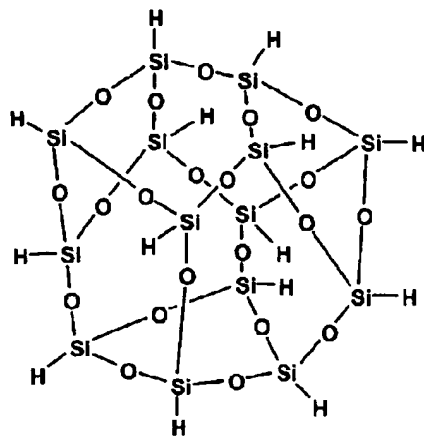
【0045】

* * 【化12】

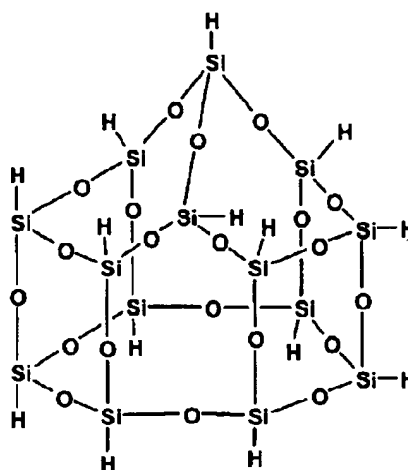
27

28

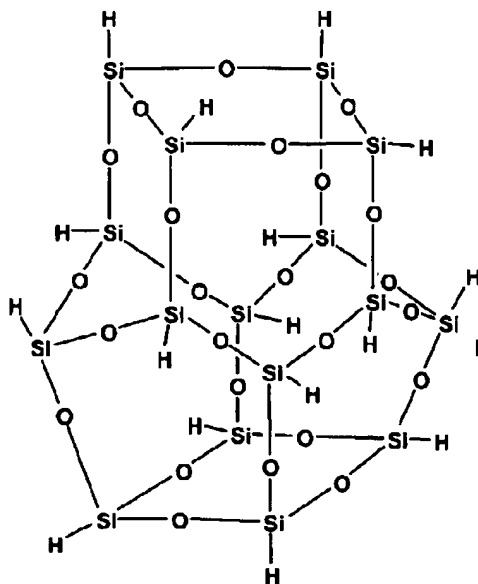
S-21



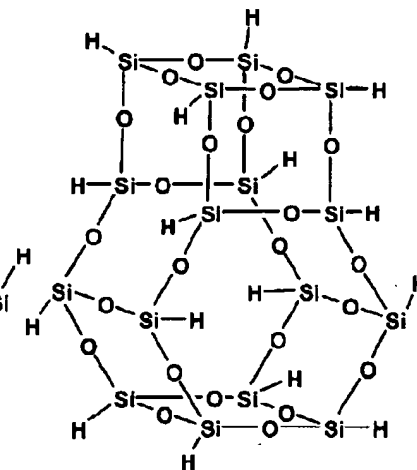
S-22



S-23



S-24



【0046】この中で、ヒドロ-T8-シルセスキオキサン(S-1)、メタクリロキシプロピルヘptaシクロペンチル-T8-シルセスキオキサン(S-12)、オクタキス(ジメチルシロキシ)-T8-シルセスキオキサン(S-13)およびオクタビニル-T8-シルセスキオキサン(S-14)はチッソ株式会社から市販されている。

【0047】本発明で用いられる金属アルコキシド、金属塩の「金属」とは、一般に周期律表等で定義されている「金属類(Metals)」の他に「遷移金属(Transition Metals)」の全ての元素、「ランタノイド」の全ての元素、「アクチノイド」の全ての元素、および「非金属(Non Metals)」*50

*として定義されるホウ素、珪素(シリコン)を含んだものとして定義する。

【0048】金属アルコキシドから金属酸化物皮膜を得るには、所謂ゾル・ゲル法と呼ばれる方法が用いられる。即ち金属アルコキシド溶液に、低温でのゾル・ゲル反応を可能にするため、好ましくは酸触媒を加え、加水分解を起こさせることにより縮合反応を促進し、金属酸化物膜ゾル乃至ゲルを生成する。これを基材上に塗布乾燥し、その後、必要なら、熱処理、紫外線処理或いはプラズマ処理等を行うことにより、三次元架橋の進んだ金属酸化物皮膜を得ることが出来る。ここで、通常触媒としては塩酸、酢酸、硝酸等の無機酸、酢酸、トリフロロ酢酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸等の

有機酸等が用いられる。又、ルイス酸、例えばゲルマニウム、チタン、アルミニウム、アンチモン、錫などの金属の酢酸塩、その他の有機酸塩、ハロゲン化物、燐酸塩などを併用してもよい。

【0049】また、触媒として、このような酸類の代りに、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミンなど、DBU（ジアザビスクロウンデセン-1）、DBN（ジアザビスクロネン）などのビスクロ環系アミン、アンモニア、ホスフィン等の塩基を用いることができる。さらに、酸及び塩基の処理を複数回併用してもよい。

【0050】金属アルコキシド等の成分は溶剤に溶解又は分散されるが、溶剤としては、上記の金属アルコキシド、又これに加え必要なら、有機化合物、触媒等を例えばプラスチックフィルム上、ガラス基板上等に塗設し、薄膜を形成させる場合、塗布後に溶剤を蒸発させる必要性があるため、揮発性の溶媒が好ましく、かつ、金属アルコキシドや有機化合物、触媒等と反応せず、しかもプラスチックフィルムなどの基体を溶解しないものであれば、いかなるものでもよく、通常、用いられる溶剤を用いることができる。例えば、エチルアルコール、メチルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-プロピルアルコール、メトキシメチルアルコールなどのアルコール、水、酢酸エチル、酢酸メチルなどの酢酸エステル、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン、テトラヒドロフランなどのエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルなどのエチレングリコールモノアルキルエーテル、ジメチルフォルムアミド、ジメチルスルフォキシド、アセチルアセトンなどが挙げられる。

【0051】上記の方法により金属アルコキシド或いは金属塩から得られた金属酸化物皮膜に本発明のシルセスキオキサンを含有させることにより微細な空孔を有する金属酸化物の膜を得ることができる。

【0052】本発明に用いられる金属アルコキシドに於いて、Alのアルコキシドの例としては、アルミニウム(III)*n*-ブトキシド、アルミニウム(III)*s*-ブトキシド、アルミニウム(III) *t*-ブトキシド、アルミニウム(III) エトキシド、アルミニウム(III) イソプロポキシド、アルミニウム(III) *s*-ブトキシドビス(エチルアセトアセテート)、アルミニウム(III) *z*-ブトキシドエチルアセトアセテート、アルミニウム(III) ジイソプロポキシドエチルアセトアセテート、アルミニウム(III) エトキシエトキシエトキシド、アルミニウムヘキサフルオロペンタジオネート、アルミニウム(III) 3-ヒドロキシ-2-メチル-4-ピロネート、アルミニウム9-オクタデセニルアセトアセテートジイソプロポキシド、アルミニウム(III) 2, 4-ペンタンジオネート、アルミニウムフェノキシド、アルミニウム(III) 2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオネート、S

iのアルコキシドの例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ-*n*-プロポキシシラン、テトラ-*n*-ブトキシシラン、テトラ-*sec*-ブトキシシラン、テトラ-*tert*-ブトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリアプロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジプロポキシシラン、ジメチルジブトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリメチルプロポキシシラン、トリメチルブトキシシラン、Tiのアルコキシドの例としては、チタン*n*-ブトキシド、チタンメトキシド、チタンエトキシド、チタン*n*-プロポキシド、チタンイソプロポキシド、チタン*tert*-ブトキシド、チタン*n*-ノニルオキシド、チタン*i*-ブトキシド、チタンメトキシプロポキシド、チタンクロロトリイソプロポキシド、チタンジクロライドジエトキシド、チタンヨードイソプロポキシド、チタン*n*-ブトキシド(ビス-2, 4-ペンタジオネート)、チタン*z*-ブトキシド(ビス-2, 4-ペンタジオネート)、チタンジイソプロポキシドビス(テトラメチルヘプタンジオネート)、チタンジイソプロポキシドビス(エチルアセトアセテート)、チタン2-エチルヘキシオキシド、チタンオキシドビス(ペンタジオネート)、チタンオキシビス(テトラメチルヘプタンジオネート)、テトラキス(トリメチルシロキシ)チタン、チタンアリルアセトアセテートトリイソプロポキシド、チタンビス(トリエタノールアミン)ジイソプロポキシド、チタンメタクリレートトリイソプロポキシド、(2-メタクリルオキシエトキシ)トリイソプロポキシチタネート、チタンメタクリルオキシエチルアセトアセテートトリイソプロポキシド、チタンメチルフェノキシド、Vのアルコキシドの例としては、バナジウムトリイソプロポキシドオキシド、バナジウムトリイソブトキシドオキシド、バナジウム(III) 2, 4-ペンタンジオネート、バナジウム(IV) オキシドビス(2, 4-ペンタンジオネート)、バナジウム(IV) オキシビス(ベンゾイルアセトネート)、Znのアルコキシドの例としては、亜鉛N, N-ジメチルアミノエトキシド、亜鉛メトキシエトキシド、亜鉛2, 4-ペンタンジオネート、亜鉛-2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオネート、Srのアルコキシドの例としては、ストロンチウムイソプロポキシド、ストロンチウムメトキシプロポキシド、ストロンチウムヘキサフルオロペンタンジオネート、ストロンチウム2, 4-ペンタンジオネート、ストロンチウム2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオネート、Yのアルコキシドの例としては、イットリウムイソプロポキシド、イットリウムメトキシエトキシド、イットリウム

ヘキサフルオロペンタンジオネート、イットリウム2, 4-ペンタンジオネート、イットリウムヘキサフルオロイソプロポキシジアンモニア錯体、イットリウム6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-ヘプタフルオロ-2, 2-ジメチル-3, 5-オクタンジオネート、イットリウム2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオネート、Zrのアルコキシドの例としては、ジルコニウムエトキシド、ジルコニウムイソプロポキシド、ジルコニウムn-プロポキシド、ジルコニウムn-ブトキシド、ジルコニウムt-ブトキシド、ジルコニウム2-エチルヘキシルオキシド、ジルコニウム2-メチル-2-ブトキシド、テトラキス(トリメチルシロキシ)ジルコニウム、ジルコニウムジn-ブトキシド(ビス-2, 4-ペンタンジオネート)、ジルコニウムジイソプロポキシドビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオネート)、ジルコニウムジメタクリレートジブトキシド、ジルコニウムヘキサフルオロペンタンジオネート、ジルコニウムメタクリルオキシエチルアセトアセテートトリn-プロポキシド、ジルコニウム2, 4-ペンタンジオネート、ジルコニウム2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオネート、ジルコニウムトリフルオロペンタンジオネート、Inのアルコキシドの例としては、インジウムメトキシエトキシド、インジウムイソプロポキシド、インジウムn-プロポキシド、インジウムn-ブトキシド、インジウムt-ブトキシド、インジウムヘキサフルオロペンタンジオネート、インジウム2, 4-ペンタンジオネート、インジウムメチル(トリメチル)アセチルアセトネート、インジウムトリフルオロペンタンジオネート、Snのアルコキシドの例としては、スズ(II)メトキシド、スズ(II)エトキシド、テトライソプロポキシスズ、テトラ-t-ブトキシスズ、テトラ-n-ブトキシスズ、ビス(2, 4-ペンタンジオネート)ジクロスズ、スズ(II)2, 4-ペンタンジオネート、ナトリウムスズエトキシド、Taのアルコキシドの例としては、タンタル(IV)メトキシド、タンタル(IV)エトキシド、タンタル(IV)イソプロポキシド、タンタル(IV)n-プロポキシド、タンタル(IV)n-ブトキシド、タンタル(IV)t-ブトキシド、タンタルナトリウムメトキシド、タンタル(IV)トリフルオロエトキシド、タンタル(IV)テトラエトキシドペンタンジオネート、Wのアルコキシドの例としては、タングステン(V)エトキシド、タングステン(VI)エトキシド、タングステン(VI)フェノキシド、Tiのアルコキシドの例としては、タリウム(I)エトキシド、タリウム(I)イソプロポキシド、タリウム(I)n-プロポキシド、タリウム(I)n-ブトキシド、タリウム(I)t-ブトキシド、タリウム(I)タリウム2, 4-ペンタジオネート、Sbのアルコキシドの例としては、アンチモン(III)メトキ

サイド、アンチモン(III)エトキシド、アンチモン(III)n-ブトキシド、アンチモン(III)t-ブトキシド、Ceのアルコキシドの例としては、セリウム(IV)エトキシド、セリウム(IV)イソプロポキシド、セリウム(IV)n-プロポキシド、セリウム(IV)n-ブトキシド、セリウム(IV)t-ブトキシド、セリウム(IV)メトキシエトキシド、セリウム(III)2, 4-ペンタジオネート、セリウム(IV)2, 2, 6, 6-テトラメチルヘプタンジオネート、セリウム(III)6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-ヘプタフルオロ-2, 2-ジメチル-3, 5-オクタンジオネート、セリウム(IV)テノイルトリフルオロアセテート、Liのアルコキシドの例としては、リチウムメトキシド、リチウムエトキシド、リチウムイソプロポキシド、リチウムt-ブトキシド、リチウム2, 4-ペンタンジオネート、リチウムテトラメチルヘプタンジオネート、Beのアルコキシドの例としては、ベリリウム2, 4-ペンタンジオネートBのアルコキシドの例としては、ホウ素メトキシド、ホウ素エトキシド、ホウ素イソプロポキシド、ホウ素n-ブトキシド、ホウ素t-ブトキシド、ホウ素アリルオキシド、Naのアルコキシドの例としては、ナトリウム2, 4-ペンタンジオネート、ナトリウムアセチルアセトネート、ナトリウムアルミニウムハイドライドビス(メトキシエトキシド)、ナトリウムエトキシド、Mgのアルコキシドの例としては、マグネシウムメトキシド、マグネシウムエトキシド、マグネシウムn-プロポキシド、マグネシウムイソプロポキシド、マグネシウムn-ブトキシド、マグネシウムt-ブトキシド、マグネシウムトリフルオロペンタジオネート、マグネシウム2, 4-ペンタジオネート、マグネシウムヘキサフルオロペンタジオネート、マグネシウムメトキシエトキシド、マグネシウムメチルカルボネート、Kのアルコキシドの例としては、カリウムt-ブトキシド、カリウム2, 4-ペンタンジオネート、Caのアルコキシドの例としては、カルシウムメトキシド、カルシウムエトキシド、カルシウムメトキシエトキシド、カルシウム2, 4-ペンタンジオネート、カルシウム2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオネート、カルシウムヘキサフルオロペンタジオネート、カルシウム6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-ヘプタフルオロ-2, 2-ジメチル-3, 5-オクタンジオネート、Scのアルコキシドの例としては、スカンジウム(III)2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオネート、Crのアルコキシドの例としては、クロム(III)イソプロポキシド、クロム(III)2, 4-ペンタンジオネート、クロム(III)ヘキサフルオロペンタンジオネート、クロム(III)トリフルオロペンタンジオネート、クロム(III)ベンゾイルアセトネート、クロム(III)2, 2, 6, 6-テトラメチルヘプタンジオネート、

Coのアルコキシドの例としては、コバルトカルボニル
 メトキシド、コバルト(III) 2, 4-ペンタンジオ
 ネート、Mnのアルコキシドの例としては、マンガン
 (II) メトキシド、マンガン(II) 2, 4-ペンタン
 ジオネート、Feのアルコキシドの例としては、鉄(II
 I) エトキシド、鉄(III) 2, 4-ペンタンジオネ
 ート、鉄(III) トリフルオロペンタンジオネート、鉄(I
 II) ベンゾイルアセトネート、Niのアルコキシドの例
 としては、ニッケル(II) 2, 4-ペンタンジオネ
 ート、ニッケル(II) ヘキサフルオロペンタンジオネ
 ート、ニッケル(II) 2, 2, 6, 6-テトラメチル
 3, 5-ヘプタンジオネート、Cuのアルコキシドの例
 としては、銅(II) メトキシド、銅(II) エトキシ
 ド、銅(II) メトキシエトキシエトキシド、銅(II)
 2, 4-ペンタンジオネート、銅(II) 2, 2, 6,
 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオネート、
 銅(II) トリフルオロペンタンジオネート、銅(II) ヘ
 キサフルオロペンタンジオネート、銅(I) ヘキサフル
 オロペンタンジオネートシクロオクタンジエン錯体、銅
 (II) エチルアセトアセテート、銅(II) ジメチルアミ
 ノエトキシド、銅(II) ベンゾイルアセトネート、銅
 (II) 1, 3-ジフェニル-1, 3-プロパンジオネ
 ート、銅(II) 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-ヘプタフル
 オロ-2, 2-ジメチル-3, 5-オクタンジオネート
 Gaのアルコキシドの例としては、ガリウム(III) エ
 トキシド、ガリウム(III) 2, 4-ペンタンジオネ
 ート、ガリウム(III) 2, 2, 6, 6-テトラメチ
 ルヘプタンジオネート、Geのアルコキシドの例とし
 ては、ゲルマニウムメトキシド、ゲルマニウムエトキシ
 ド、ゲルマニウムイソプロポキシド、ゲルマニウム
 n-ブトキシド、ゲルマニウムt-ブトキシド、R
 bのアルコキシドの例としては、ルビジウム2, 4-ペ
 ンタンジオネート、Nbのアルコキシドの例としては、
 ニオブ(V) エトキシド、ニオブ(V) イソプロポキ
 サイド、ニオブ(V) n-プロポキシド、ニオブ
 (V) n-ブトキシド、Moのアルコキシドの例とし
 ては、モリブデン(V) エトキシド、モリブデン
 (V) イソプロポキシド、モリブデン(V) n-プロ
 ポキシド、モリブデン(V) n-ブトキシド、モリ
 ブデン(VI) オキシドビス(2, 4-ペンタンジオネ
 ート)、Cdのアルコキシドの例としては、カドミニウム
 2, 4-ペンタンジオネート、Csのアルコキシドの例
 としては、セシウムメトキシド、セシウムエトキシ
 ド、セシウムイソプロポキシド、セシウムn-プロポ
 キサイド、セシウムn-ブトキシド、セシウムt-ブ
 トキシド、Baのアルコキシドの例としては、バリウ
 ムイソプロポキシド、バリウムメトキシプロポキシ
 ド、バリウムn-ブトキシド、バリウムt-ブトキシ
 ド、バリウム2, 4-ペンタンジオネート、バリウム
 ヘキサフルオロペンタンジオネート、バリウム(II)

6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-ヘプタンフルオロ-2,
 2-ジメチル-3, 5-オクタンジオネート、バリウム
 (II) 2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタ
 ンジオネート、Laのアルコキシドの例としては、ラン
 タンイソプロポキシド、ランタンメトキシプロポキシ
 ド、ランタンn-ブトキシド、ランタニ-ブトキ
 サイド、ランタン2, 4-ペンタンジオネート、ランタ
 ン2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジ
 オネート、Hfのアルコキシドの例としては、ハフニウ
 ムエトキシド、ハフニウムイソプロポキシド、ハフ
 ニウムメトキシプロポキシド、ハフニウムn-ブトキ
 サイド、ハフニウムt-ブトキシド、ハフニウム2,
 4-ペンタンジオネート、ハフニウムテトラメチルヘ
 ンタンジオネート、ハフニウムトリフルオロペンタンジ
 オネート、Pbのアルコキシドの例としては、鉛(II)
 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-ヘプタフルオロ-2, 2-
 ジメチル-3, 5-オクタンジオネート、鉛(II) エ
 キサフルオロペンタンジオネート、鉛(II) 2, 4-ペ
 ンタンジオネート、鉛(II) 2, 2, 6, 6-テトラメ
 チル-3, 5-ヘプタンジオネート、鉛チタンオキソア
 セトエトキシエトキシド、Biのアルコキシドの例と
 しては、ビスマス(III) n-ブトキシド、ビスマス
 (III) t-ブトキシド、ビスマス(III) t-ペント
 キサイド、ビスマス(III) ヘキサフルオロペンタンジ
 オネート、ビスマス(III) テトラメチルヘプタンジ
 オネート、Prのアルコキシドの例としては、プラセオジ
 ユムn-ブトキシド、プラセオジウムt-ブトキシ
 ド、プラセオジウムメトキシプロポキシド、プラセオ
 ジウムヘキサフルオロペンタンジオネート、プラセオジ
 ユム2, 4-ペンタンジオネート、プラセオジウム2,
 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオネ
 ート、プラセオジウム(III) 6, 6, 7, 7, 8, 8,
 8-ヘプタフルオロ-2, 2-ジメチル-3, 5-オク
 タンジオネート、Ndのアルコキシドの例としては、ネ
 オジウムn-ブトキシド、ネオジウムt-ブトキシ
 ド、ネオジウムメトキシプロポキシド、ネオジウムメ
 トキシエトキシド、ネオジウムヘキサフルオロペンタ
 ンジオネート、ネオジウム2, 4-ペンタンジオネ
 ート、ネオジウム2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-
 ヘプタンジオネート、ネオジウムトリフルオロペンタ
 ンジオネート、ネオジウム6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-
 ヘプタフルオロ-2, 2-ジメチル-3, 5-オク
 タンジオネート、Smのアルコキシドの例としては、サマ
 リウム(III) イソプロポキシド、サマリウム(III)
 n-ブトキシド、サマリウム(III) t-ブトキシ
 ド、サマリウム(III) メトキシプロポキシド、サマ
 リウム(III) メトキシエトキシド、サマリウム(II
 I) 2, 4-ペンタンジオネート、サマリウム(III)
 2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジ
 オネート、サマリウム(III) テイノルトリフルオロアセ

テート、Euのアルコキシドの例としては、ユーロビウムn-ブトキサイド、ユーロビウムt-ブトキサイド、ユーロビウムメトキシプロポキサイド、ユーロビウムメトキシエトキサイド、ユーロビウム2, 4-ペンタンジオネート、ユーロビウム2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオネート、ユーロビウムテिनノルトリフルオロアセテート、ユーロビウム6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-ヘプタフルオロ-2, 2-ジメチル-3, 5-オクタンジオネート、ユーロビウム1, 3-ジフェニル-1, 3-プロパンジオネート、Gdのアルコキシドの例としては、ガドリニウムn-ブトキサイド、ガドリニウムt-ブトキサイド、ガドリニウムメトキシプロポキサイド、ガドリニウムメトキシエトキサイド、ガドリニウム2, 4-ペンタンジオネート、ガドリニウム2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオネート、ガドリニウム6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-ヘプタフルオロ-2, 2-ジメチル-3, 5-オクタンジオネート、Tbのアルコキシドの例としては、テルビウムn-ブトキサイド、テルビウムt-ブトキサイド、テルビウムメトキシプロポキサイド、テルビウムメトキシエトキサイド、テルビウム2, 4-ペンタンジオネート、テルビウム2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオネート、Dyのアルコキシドの例としては、ジスプロジウムn-ブトキサイド、ジスプロジウムt-ブトキサイド、ジスプロジウムメトキシプロポキサイド、ジスプロジウムメトキシエトキサイド、ジスプロジウム2, 4-ペンタンジオネート、ジスプロジウム2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオネート、Hoのアルコキシドの例としては、ホルミウムn-ブトキサイド、ホルミウムt-ブトキサイド、ホルミウムメトキシプロポキサイド、ホルミウムメトキシエトキサイド、ホルミウム2, 4-ペンタンジオネート、ホルミウム2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオネート、Erのアルコキシドの例としては、エルビウムn-ブトキサイド、エルビウムt-ブトキサイド、エルビウムメトキシプロポキサイド、エルビウムメトキシエトキサイド、エルビウム2, 4-ペンタンジオネート、エルビウム2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオネート、エルビウム6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-ヘプタフルオロ-2, 2-ジメチル-3, 5-オクタンジオネート、Tmのアルコキシドの例としては、ツリウムn-ブトキサイド、ツリウムt-ブトキサイド、ツリウムメトキシプロポキサイド、ツリウムメトキシエトキサイド、ツリウム2, 4-ペンタンジオネート、ツリウム2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオネート、Ybのアルコキシドの例としては、イッテルビウムn-ブトキサイド、イッテルビウムt-ブトキサイド、イッテルビウムメトキシプロポキサイド、イッテルビウムメトキシエトキサイド、イッテルビウム2, 4-ペンタンジオネート、イッテルビ

ウム2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオネート、イッテルビウム6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-ヘプタフルオロ-2, 2-ジメチル-3, 5-オクタンジオネート、Luのアルコキシドの例としては、ルテチウムn-ブトキサイド、ルテチウムt-ブトキサイド、ルテチウムメトキシプロポキサイド、ルテチウムメトキシエトキサイド、ルテチウム2, 4-ペンタンジオネート、ルテチウム2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオネート等の金属アルコキシドが挙げられる。また、これらの金属アルコキシドは、一部が加水分解、重合反応した多量体も使用できる。この例としては、チタンイソプロポキシドやチタンブトキシドの多量体が挙げられる。これらの金属アルコキシドは単独で又は2種以上組み合わせて用いる事が出来る。

【0053】また、これらの金属アルコキシドは、対応する金属ハロゲン化物（例えば四塩化チタン）と対応するアルコール（例えばn-プロパノール）またはβ-ケトン（例えば2, 4-ペンタンジオン）またはβ-ケトエステル（例えば3-オキソブタン酸エチル）を混合し、部分的に金属アルコキシドを形成した状態のもので構わない。

【0054】本発明に用いられる金属塩の例としては、ハロゲン化物、硝酸塩、硫酸塩等の無機塩、りん酸の塩、カルボン酸の塩等の有機物の塩が挙げられる。カルボン酸の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、酢酸、サリチル酸、ギ酸、シュウ酸、プロピオン酸、乳酸、p-トルエンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、フマル酸、イタコン酸、マレイン酸、ビニルスルホン酸等が挙げられる。

【0055】本発明で使用される金属アルコキシドまたは金属塩のうち最も好ましいものはケイ素のアルコキシドまたはその塩であるが、ケイ素の場合は隣接位に炭素原子を配置することもでき、そのような化合物（ケイ素含有有機化合物）を金属アルコキシドまたは金属塩として単独または併用して用いても良い。

【0056】ケイ素含有有機化合物のうち高分子タイプのものとしては、まず、ポリシランやポリシロキサン、の末端に有機基が置換したタイプとして、片末端ビニル官能性ポリシラン、両末端ビニル官能性ポリシラン、片末端ビニル官能性ポリシロキサン、両末端ビニル官能性ポリシロキサンおよびこれらの化合物を反応させたビニル官能性ポリシラン等がある。

→【0057】ケイ素含有有機化合物のうち低分子タイプの具体例としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリ(β-メトキシエトキシ)シラン、ジビニロキシジメトキシシラン、β-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)-エチルトリアルコキシシラン、アクリロイルオキシエチルトリエトキシシラン、グリシジルオキシエチルトリエトキシシラン、γ-アクリロイルオキシ-n-プロピルトリー-n-プロピルオキシシラン、γ-メタクリ

ロイルオキシ- n -プロピル- n -プロピルオキシシラン、ジ(γ -アクリロイルオキシ- n -プロピル)ジ- n -プロピルオキシシラン、アクリロイルオキシジメトキシエチルシラン、 N - β (アミノエチル) γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 N - β (アミノエチル) γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 N -フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。

【0058】さらに、本発明では上記のようなケイ素含有有機化合物には重合性樹脂を併用(ポリマーハイブリッド)してもよく、重合性樹脂の例としては、重合可能なビニル基、アシル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、イソプロベニル基、エポキシ基等の重合性基を2つ以上有するものが好ましい。アクリロイル基、メタクリロイル基またはエポキシ基が特に好ましく、アクリル基、メタクリル基を有する多官能モノマーまたはオリゴマーで架橋構造または網目構造を形成するものがさらに好ましい。アクリルウレタン樹脂系、ポリエステルポリオールアクリレート等を使用することが出来る。

【0059】アクリルウレタン樹脂は、ポリエステルポリオールにイソシアネートモノマー、もしくはプレポリマーを反応させて得られた生成物に更に2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(以下アクリレートにはメタクリレートを包含するものとしてアクリレートのみを表示する)、2-ヒドロキシプロピルアクリレート等の水酸基を有するアクリレート系のモノマーを反応させることによって容易に得ることが出来る(例えば特開昭59-151110号公報)。

→【0060】ポリエステルアクリレート系樹脂は、ポリエステル末端の水酸基に2-ヒドロキシエチルアクリレート、グリシジルアクリレート、アクリル酸のようなモノマーを反応させることによって容易に得ることが出来る(例えば、特開昭59-151112号公報)。

【0061】エポキシアクリレート系樹脂は、エポキシ基の末端の水酸基にアクリル酸、アクリル酸クロライド、グリシジルアクリレートのようなモノマーを反応させて得られる。

【0062】ポリオールアクリレート系樹脂としては、エチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレートグリセリントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールペンタエリスリトール等を挙げることが出来る。

【0063】エポキシ樹脂としては、芳香族エポキシ化

合物(多価フェノールのポリグリシジルエーテル)、水素添加ビスフェノールAまたはビスフェノールAとエピクロロヒドリンとの反応物のグリシジルエーテル、エポキシノボラック樹脂、脂肪酸エポキシ樹脂としては、脂肪族多価アルコール、またはそのアルキレンオキサイド付加物のポリグリシジルエーテル、脂肪族長鎖多価アルコールまたはそのアルキレンオキサイド付加物のポリグリシジル、ポリグリシジレステル、グリシジルアクリレートやグリシジルメタクリレートのホモポリマー、コポリマーなどが挙げられる。

【0064】本発明で使用する有機ポリマーとしては、シルセスキオキサンを含有することができるものであれば特に制限はなく、有機ポリマー膜にシルセスキオキサンを含有させるだけで前記オングストロームオーダーの細孔を有する膜が得られる。

【0065】これらのポリマーとして例えば、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、アミノポリアクリルアミド、イソブチレン無水マレイン酸アミド、AAS(アクリロニトリル-アクリレート-スチレンコポリマー)、AES(アクリロニトリル-エチレン-プロピレン-スチレンコポリマー)、AS(アクリロニトリル-スチレンコポリマー)、ABS(アクリロニトリル-ブタジエン-スチレンコポリマー)、ACS(アクリロニトリル-スチレンコポリマーと塩素化ポリエチレンのブレンド)、MBS(メチルメタクリレート-ブタジエン-スチレンコポリマー)、エチレン-塩化ビニルコポリマー、エチレン-酢酸ビニルコポリマー、エチレン酢酸ビニル塩化ビニルグラフトコポリマー、エチレンビニルアルコールコポリマー、塩素化ポリ塩化ビニル、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、カルボキシビニルポリマー、ケトン樹脂、フッ素化プラスチック、ポリテトラフルオロエチレン、フッ化エチレンポリプロピレンコポリマー、PFA(テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルコキシビニルエーテルコポリマー)、ポリクロロトリフルオロエチレン、エチレンテトラフルオロエチレンコポリマー、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ポリアセタール、ポリアミド、ナイロン、共重合ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリアリレート、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエチレン、ポリエチレンオキサイド、ポリエチレンテレフタレート、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニリデンラテックス、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリグルタミン酸エステル、ポリ酢酸ビニル、ポリスチレン、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、ポリアミンサルホン、ポリパラビニルフェノール、ポリパラメチルスチレン、ポリアリルアミン、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルエーテル、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンサルファイド、ポリブタジエン、ポリブチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリメチ

ルペンテン、ポリメチルメタクリレート、エポキシ樹脂、オリゴエステルアクリレート、キシレン樹脂、グアミン樹脂、ジアリルフタレート樹脂、ビニルエステル樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フラン樹脂、ポリイミド、ポリウレタン、セルロース、セルロースアセテート、セルロイド、セルロース脂肪酸エステル、セルロース芳香族カルボン酸エステル、セルロース誘導体、ポリオキサゾリン、ポリビニルピロリドン、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレングリコールジメチルエーテル、ゼラチン等がその代表例として挙げられる。

【0066】また本発明ではかご状シルセスキオキサンに有機ポリマーとして重合性樹脂を併用（ポリマーハイブリッド）してもよく、重合性樹脂の例としては、重合可能なビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、イソプロペニル基、エポキシ基等の重合性基を2つ以上有するものが好ましい。アクリロイル基、メタクリロイル基またはエポキシ基が特に好ましく、アクリル基、メタクリル基を有する多官能モノマーまたはオリゴマーで架橋構造または網目構造を形成するものがさらに好ましい。アクリルウレタン樹脂系、ポリエステル

ポリオールアクリレート等を使用することが出来る。

【0067】アクリルウレタン樹脂は、ポリエステルポリオールにイソシアネートモノマー、もしくはプレポリマーを反応させて得られた生成物に更に2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート（以下アクリレートにはメタクリレートを包含するものとしてアクリレートのみを表示する）、2-ヒドロキシプロピルアクリレート等の水酸基を有するアクリレート系のモノマーを反応させることによって容易に得ることが出来る（例えば特開昭59-151110号公報）。

【0068】ポリエステルアクリレート系樹脂は、ポリエステル末端の水酸基に2-ヒドロキシエチルアクリレート、グリシジルアクリレート、アクリル酸のようなモノマーを反応させることによって容易に得ることが出来る（例えば、特開昭59-15112号公報）。

【0069】エポシアクリレート系樹脂は、エポキシ基の末端の水酸基にアクリル酸、アクリル酸クロライド、グリシジルアクリレートのようなモノマーを反応させて得られる。

【0070】ポリオールアクリレート系樹脂としては、エチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレートグリセリントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールペンタエリスリトール等を挙げることが出来る。

【0071】エポキシ樹脂としては、芳香族エポキシ化合物（多価フェノールのポリグリシジルエーテル）、水素添加ビスフェノールAまたはビスフェノールAとエピクロロヒドリンとの反応物のグリシジルエーテル、エポキシノボラック樹脂、脂肪酸エポキシ樹脂としては、脂肪族多価アルコール、またはそのアルキレンオキシサイド付加物のポリグリシジルエーテル、脂肪族長鎖多価アルコールまたはそのアルキレンオキシサイド付加物のポリグリシジル、ポリグリシジルエステル、グリシジルアクリレートやグリシジルメタクリレートのホモポリマー、コポリマーなどが挙げられる。

【0072】本発明に用いられる有機ポリマーは、単独で用いても、2種類以上を併用しても良く、前記の低分子有機化合物と併用しても良い。

【0073】さらに分子内に芳香族基を含有する金属アルコキシドまたは金属塩を使用する場合、例えばトリエトキシフェニルシランやジクロロジフェニルシランを原料として金属酸化物ゾルを合成する場合には、これらの金属に結合したアリール基と π 電子- π 電子相互作用するような、主鎖内にアリール基を有するポリマーを使用することも好ましい用法として挙げられる。主鎖内にアリール基を有するポリマーの代表例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリスチレン、ビスフェノールA等の多価フェノールを原料とするポリカーボネートやエポキシ樹脂、フェノール樹脂、ジアリルフタレート樹脂等が挙げられる。

【0074】さらに、本発明においては、有機ポリマー以外の任意の低分子有機化合物を添加しても良い。

【0075】本発明で用いられる金属アルコキシドまたは金属塩、および有機ポリマーの使用量は、かご状シルセスキオキサンの溶液または分散物またはそれ単体と相溶する範囲であれば特に制限はないが、好ましくはかご状シルセスキオキサンに対して重量百分率で0.1~100.0%、より好ましくは、10~100.0%である。

【0076】本発明の基材には金属、ガラス、シリコン、樹脂等、何を用いてもかまわないが透明な基材が好ましい。なかでも、セルロースアセテート系フィルム（TAC、CAP等）、ポリエステル系フィルム、ポリカーボネート系フィルム、ノルボネン系フィルム、ポリアクリレート系フィルム、及びポリスルホン系フィルムが好ましい。特にセルローストリアセテートフィルム（TAC）、セルロースアセテートプロピオネートフィルム（CAP）、ポリカーボネートフィルム、一軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムが好ましい。

【0077】本発明の塗布方式はディッピング、スピンコーター、ナイフコーター、バーコーター、ブレードコーター、スクイズコーター、リバースロールコーター、グラビアロールコーター、カーテンコーター、スプレイコーター、ダイコーター等の公知の塗布機を用いること

が出来、連続塗布が可能な方法が好ましく用いられる。

【0078】さらに、本発明のかご状シルセスキオキサン含有組成物またはそれを塗設した皮膜には、必要に応じて熱処理、紫外線等の光照射、またはプラズマ処理を行って皮膜の物性を改良しても良い。

【0079】本発明のかご状シルセスキオキサン含有組成物またはそれを塗設した皮膜の用途に特に制限はないが、例えば、アンチグレアフィルム、反射防止フィルム（アンチリフレクションフィルム）、視野角拡大フィルム、ライトコントロールフィルム、電磁波シールドフィルム、赤外線（熱線）カットフィルム等の光学フィルムや、ICやLSI等の半導体に用いられる低誘電率材料として使用することができる。

【0080】

【実施例】以下実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。

【0081】実施例に用いた評価方法は以下に示す評価方法で行った。

【0082】（屈折率の測定）アッペ屈折率計（アタゴ株式会社製）を用いて屈折率を測定した。

【0083】（膜強度の測定）1cm²あたり100gの荷重を、スチールウール（#0000）にかけ、10往復した時の傷の本数または傷の様子を目視で観察した（傷なしを10とし10段階の官能評価とした）。

【0084】（耐久性）試料を80℃、90%RHの条件で2週間保存した後、状態を目視で観察した。

→【0085】実施例1

テトラエトキシシラン2gをエタノール12gに溶解した。この溶液に1Nの塩酸2gを添加して加水分解を行い、ゾルを調製した。このゾルに化合物S-1を1.0g、テトラヒドロフラン10gに溶解したシルセスキオキサン溶液を加え、50℃で2時間攪拌してシルセスキオキサン-シリカ組成物とした。

【0086】この組成物をアクリル板（厚さ3mm、屈折率1.49）上に、スピンコート（回転数1500rpm）後、乾燥し、かご状シルセスキオキサンを含有するSiO₂のゲル膜を形成した。このゲル膜に、紫外線照射装置1を用いて、45秒間紫外線照射処理を行い、かご状シルセスキオキサン含有酸化皮膜（A-1）を作製した。

【0087】

紫外線照射装置1：UV照射装置アイグラフィック社製
電源：3kW

ランプ：高圧水銀ランプ

実施例2

テトラエトキシシラン2gをエタノール12gに溶解した。この溶液に化合物S-13を1.0g、テトラヒドロフラン10gに溶解したシルセスキオキサン溶液を加え、さらにアルミニウム（III）2,4-ペンタンジオネート0.1gを加えて50℃で2時間攪拌してシルセ

スキオキサン-シリカ組成物とした。

【0088】この組成物をアクリル板（厚さ3mm、屈折率1.49）上に、スピンコート（回転数1500rpm）後、乾燥し、かご状シルセスキオキサンを含有するSiO₂のゲル膜を形成した。このゲル膜に、実施例1で用いた紫外線照射装置1にて、45秒間紫外線照射処理を行い、かご状シルセスキオキサン含有酸化皮膜（A-2）を作製した。

【0089】実施例3

10gのテトラヒドロフランにポリパーフルオロオクチルアクリレート（平均分子量約2万）2gを溶解した溶液に化合物S-12を1.0g、テトラヒドロフラン10gに溶解したシルセスキオキサン溶液を加えてシルセスキオキサン含有樹脂組成物を作製した。

【0090】この組成物をアクリル板（厚さ3mm、屈折率1.49）上に、スピンコート（回転数1500rpm）後、乾燥し、かご状シルセスキオキサンを含有する樹脂膜を形成した。この樹脂膜に、紫外線照射装置1を用いて、45秒間紫外線照射処理を行い、かご状シルセスキオキサン含有皮膜（A-3）を作製した。

【0091】実施例4

10gのテトラヒドロフランにポリパーフルオロオクチルアクリレート（平均分子量約2万）2gを溶解した溶液に化合物S-14を1.0g、テトラヒドロフラン10gに溶解したシルセスキオキサン溶液を加えてシルセスキオキサン含有樹脂組成物を作製した。

【0092】この組成物をアクリル板（厚さ3mm、屈折率1.49）上に、スピンコート（回転数1500rpm）後、乾燥し、かご状シルセスキオキサンを含有する樹脂膜を形成した。この樹脂膜に、紫外線照射装置1を用いて、45秒間紫外線照射処理を行い、かご状シルセスキオキサン含有皮膜（A-4）を作製した。

【0093】実施例5

テトラエトキシシラン2gをエタノール12gに溶解し、さらに5gのメタノールにポリビニルピロリドン（平均分子量約1万）0.5gを溶解した溶液を添加した。この溶液に化合物S-1を1.0g、テトラヒドロフラン10gに溶解したシルセスキオキサン溶液を加え、さらにアルミニウム（III）2,4-ペンタンジオネート0.1gを加えて50℃で2時間攪拌してシルセスキオキサン-シリカーポリマーの混合組成物とした。

【0094】この組成物をアクリル板（厚さ3mm、屈折率1.49）上に、スピンコート（回転数1500rpm）後、乾燥し、かご状シルセスキオキサンとポリマーを含有するSiO₂のゲル膜を形成した。このゲル膜に、紫外線照射装置1を用いて、45秒間紫外線照射処理を行い、かご状シルセスキオキサン含有酸化皮膜（A-5）を作製した。

【0095】実施例6

10gのテトラヒドロフランにポリパーフルオロオクチ

ルアクリレート（平均分子量約2万）2gを溶解した溶液に、チッソ株式会社製の末端ビニルポリジメチルシロキサンDMS-V03（分子量500、ビニル含有量10～12%）2gおよび化合物S-14を1.0g、テトラヒドロフラン10gに溶解したシルセスキオキサン溶液を加えてシルセスキオキサン含有樹脂組成物を作製した。

【0096】この組成物をアクリル板（厚さ3mm、屈折率1.49）上に、スピンコート（回転数1500rpm）後、乾燥し、かご状シルセスキオキサンを含有する樹脂膜を形成した。この樹脂膜に、紫外線照射装置1を用いて、45秒間紫外線照射処理を行い、かご状シルセスキオキサン含有皮膜（A-6）を作製した。

【0097】比較例1

テトラエトキシシラン2gをエタノール12gに溶解した。この溶液に1Nの塩酸2gを添加して加水分解を行い、ゾルを調製した。

【0098】このゾル液をアクリル板（厚さ3mm、屈折率1.49）上に、スピンコート（回転数1500rpm）後、乾燥し、SiO₂のゲル膜を形成した。このゲル膜に、紫外線照射装置1を用いて、45秒間紫外線照射処理を行い、酸化皮膜（R-1）を作製した。

【0099】比較例2

10gのテトラヒドロフランにポリパーフルオロオクチルアクリレート（平均分子量約2万）2gを溶解した溶液をアクリル板（厚さ3mm、屈折率1.49）上に、スピンコート（回転数1500rpm）後、乾燥し、樹脂膜を形成した。この樹脂膜に、紫外線照射装置1を用いて、45秒間紫外線照射処理を行い、樹脂皮膜（R-2）を作製した。

【0100】比較例3

10gのテトラヒドロフランにポリパーフルオロオクチルアクリレート（平均分子量約2万）2gを溶解した溶液に、チッソ株式会社製の末端ビニルポリジメチルシロキサンDMS-V03（分子量500、ビニル含有量10～12%）2gを加えてポリシロキサン含有樹脂組成物を作製した。

【0101】この組成物をアクリル板（厚さ3mm、屈折率1.49）上に、スピンコート（回転数1500rpm）後、乾燥し、ポリシロキサンを含有する樹脂膜を形成した。この樹脂膜に、紫外線照射装置1を用いて、45秒間紫外線照射処理を行い、ポリシロキサン含有樹脂皮膜（R-3）を作製した。

【0102】比較例4（非かご状シルセスキオキサンを用いた場合）

比較例2と同様に、10gのテトラヒドロフランにポリパーフルオロオクチルアクリレート（平均分子量約2万）2gを溶解した。ここに、チッソ株式会社製ポリメチルシルセスキオキサン（SST-3M02）1gをテトラヒドロフラン10gに溶解したシルセスキオキサン

溶液を加えて非かご状シルセスキオキサン含有樹脂組成物を作製した。

【0103】この溶液をアクリル板（厚さ3mm、屈折率1.49）上に、スピンコート（回転数1500rpm）後、乾燥し、樹脂膜を形成した。この樹脂膜に、紫外線照射装置1を用いて、45秒間紫外線照射処理を行い、樹脂皮膜（R-4）を作製した。

【0104】表1に実施例1～実施例6および比較例1～比較例4でアクリル板上に作製した被膜の物性値を示す。

【0105】

【表1】

試料 No.	屈折率	膜強度	耐久性
A-1 本発明	1.28	7	変化なし
A-2 本発明	1.30	8	変化なし
A-3 本発明	1.25	9	変化なし
A-4 本発明	1.26	9	変化なし
A-5 本発明	1.30	9	変化なし
A-6 本発明	1.25	10	変化なし
R-1 比較例	1.45	3	クラック発生
R-2 比較例	1.38	5	変化なし
R-3 比較例	1.42	7	ややクラック発生
R-4 比較例	1.38	8	変化なし

*傷が多数入った状態

【0106】表1の結果から明かなように、本発明のかご状シルセスキオキサンを含有した皮膜は、バインダーがシリカ（A-1、A-2）、有機ポリマー（A-3、A-4）、有機ポリマーコンボジットシリカ（A-5）および有機ポリマーコンボジットシリコン（A-6）の何れの場合でも、かご状シルセスキオキサンを含有しない皮膜（R-1、R-2、R-3）に比べ屈折率の低下と膜強度の上昇、耐久性の向上が認められた。また、非かご状のシルセスキオキサンであるポリメチルシルセスキオキサンを含有した皮膜（R-4）は膜強度の上昇と耐久性の向上は認められたが本研究において最も重要な因子である屈折率の低下は全く認められなかった。

【0107】この結果から、本発明のかご状シルセスキオキサンを含有する皮膜では、かご状シルセスキオキサンが有する分子レベルの空孔が屈折率を低下させることに有効に機能していることが明らかになった。つまり、逆に言うとかご状シルセスキオキサンを含有させることにより皮膜内に簡便に微小空隙を作製することができ、その結果として屈折率が下がる。当然屈折率の低い膜ができれば反射防止用の光学フィルムとして使用することができるし、また屈折率と関連する物性である誘電率も当然のことながら下がる。つまり、本発明では、かご状シルセスキオキサンを何らかのバインダーで基材上に塗設することにより、低屈折率や低誘電率の皮膜が作製できるとともに、反射防止フィルムのような光学特性改良

フィルムが作製でき、さらにその皮膜の膜強度や耐久性等の改善もなされることがわかった。

【0108】実施例7

実施例3で作製した塗布液を厚さ3 μ mのアクリル樹脂のハードコートを塗設したトリアセチルセルロースベース(厚さ80 μ m)にワイヤーバーでウェット膜厚15 μ mで塗布、乾燥後実施例3と同様に紫外線照射処理を施し、反射防止フィルム(AR-1)を作製した。

【0109】また、比較として比較例2で作製した塗布液を上記のAR-1と同じ条件で塗布し、同じ処理を行って、比較用の反射防止フィルム(AR-2)を作製した。

【0110】この2種の反射防止フィルムの反射率を450nmと650nmで測定した。

【0111】その結果を表2に示す。

【0112】

【表2】

試料 No.		反射率(%)	
		450nm	650nm
AR-1	本発明	1.32	2.11
AR-2	比較例	2.55	3.48

【0113】表2の結果から明らかなように、本発明のかご状シルセスキオキサンを含有した皮膜を塗設した反射防止フィルム(AR-1)では比較試料(AR-2)に比べ大幅に反射率が低下し、優れた反射防止性能を有することがわかった。

【0114】実施例8

実施例1のテトラエトキシシランを同重量の以下に示す金属アルコキシドまたは金属塩に替えた以外は実施例1と全く同様の金属酸化物含有塗布液を作製し、実施例1と同じ条件で塗布した。

【0115】さらに、比較例1のテトラエトキシシランを同重量の以下に示す金属アルコキシドまたは金属塩に替えた以外は比較例1と全く同様の金属酸化物含有塗布液を作製し、比較例1と同じ条件で塗布した。

【0116】このようにして得られた塗布試料を実施例1と同じ条件の処理を施した後、実施例1～6と同じ方法で屈折率を測定した。

【0117】その結果、全ての金属酸化物膜でかご状シルセスキオキサンを含有した皮膜で、対応するかご状シルセスキオキサンを含有しない皮膜に対し有意な屈折率低下を確認した。

【0118】金属アルコキシドまたは金属塩

- 4-1 アルミニウムトリ-n-ブトキシド
- 4-2 テトライソプロポキシチタン
- 4-3 亜鉛2, 4-ペンタンジオネート
- 4-4 ストロンチウム2, 4-ペンタンジオネート
- 4-5 イットリウムイソプロポキシド
- 4-6 ジルコニウム-n-ピロポキシド
- 4-7 マグネシウムエトキシド
- 4-8 テトラ-tert-ブトキシスズ
- 4-9 カルシウムヘキサフルオロペンタンジオネート
- 4-10 ユウロビウム2, 4-ペンタンジオネート
- 4-11 テルビウム2, 4-ペンタンジオネート
- 4-12 アンチモンブトキシド
- 4-13 塩化ニオブ

【0119】

【発明の効果】かご状シルセスキオキサンを基材上に塗設することにより、低屈折率の皮膜が作製できるとともに、反射防止フィルムのような光学特性改良フィルムが作製でき、さらにその皮膜の膜強度や耐久性等の改善もなされることがわかった。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

識別記号

F I

ターマコード(参考)

C 08 K 5/057
5/09
C 08 L 83/04
101/16
C 09 D 7/12
183/04
201/00
// C 07 F 7/18
7/21
C 08 J 5/18

C F H

C 08 K 5/057
5/09
C 08 L 83/04
C 09 D 7/12
183/04
201/00
C 07 F 7/18
7/21
C 08 J 5/18
C 08 L 101/00

Z

X

C F H

Fターム(参考) 4F071 AA01 AA67 AB18 AC05 AC09
AH19 BA03 BC02
4F100 AA02B AH06B AH08B AK01B
AK25A AT00A BA02 CA30B
CA30H CC01B EH46 EJ54
GB41 JD06 JM01B JN01A
JN06 JN08
4G059 AA08 AA11 AC02 AC09 EA05
EB05 FA05 FA07 FA29 FB05
4G072 BB09 FF01 FF07 FF09 GG02
HH28 HH30 JJ14 LL11 LL15
MM02 NN21 PP01 PP03 PP17
UU01
4H049 VN01 VP08 VP09 VP10 VQ02
VQ03 VQ07 VQ26 VQ48 VQ78
VQ86 VQ88 VR11 VR21 VR43
VR44 VS02 VS03 VS07 VS26
VS48 VS78 VU29
4J002 AB012 AC032 BB032 BB062
BB122 BB242 BC062 BC082
BD042 BD062 BD102 BD122
BD142 BD152 BD172 BE022
BE032 BE042 BE052 BE062
BF022 BG042 BG062 BG122
BH022 BJ002 BN062 BN072
BN102 BN122 BN152 BN162
CB002 CC022 CC122 CD002
CD203 CF062 CF072 CF162
CF212 CF273 CG002 CH022
CH092 CK023 CL002 CM042
CN032 CP012 CP031 CP142
DD026 DF036 DG046 DH046
EC076 EG046 EG056 EG106
EX036 EX066 EX076 EX086
GP00
4J035 BA12 CA01K CA022 CA072
CA102 CA112 CA132 CA142
CA152 CA172 CA192 CA262
LA07 LB01 LB20
4J038 DL031 EA001 HA126 HA216
HA336 HA376 HA416 JA16
JA47 JC32 KA12 NA11 NA17
PB08 PC02 PC03 PC08